

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

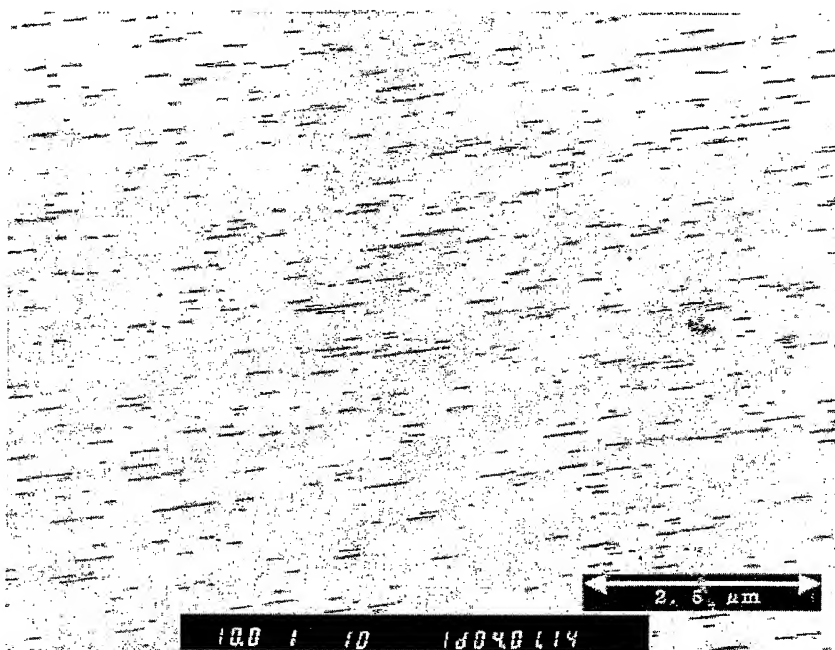
(10) 国際公開番号
WO 2005/085349 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/02, C08K 9/04, D01F 6/92
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004142
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-062107 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP
特願2004-198970 2004 年 7 月 6 日 (06.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 一輝 (KOHNO, Kazuteru) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 城戸 伸明 (KIDO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 西尾 玲 (NISHIO, Rei) [JP/JP]; 〒5030123 岐阜県安八郡安八町南條1357 帝人デュポンフィルム株式会社内 Gifu (JP). 松村 俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目1番1号 株式会社帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物



(57) Abstract: A polyester resin composition comprising a polyester and a phyllosilicate 60 to 100% of which has been modified with organophosphonium ions, wherein the phyllosilicate is contained in an amount of 0.01 to 20 wt.% in terms of inorganic ash content and the terminal OH amount is 0.1 to 45 eq/ton; a process for producing the composition; and a molded object comprising the composition.

[続葉有]

WO 2005/085349 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ポリエステルと、有機ホスホニウムイオンにより60～100%修飾された層状珪酸塩とからなる樹脂組成物であって、該層状珪酸塩を無機灰分として0.01～20重量%含み、OH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂組成物、その製造方法、およびそれからなる成形体。

明 細 書

ポリエステル樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ポリエステルと特定の有機ホスホニウムイオンにより修飾された層状珪酸塩とからなるポリエステル樹脂組成物、その製造方法、およびそれからなる成形体に関する。さらに詳しくは、ポリエステルと有機ホスホニウムイオンにより修飾された層状珪酸塩からなり、組成物におけるOH末端基量が特定範囲で
10 あって、層状珪酸塩が好適に分散され耐熱性に優れたポリエステル樹脂組成物、さらに表面平滑性に優れた成形体を提供できるポリエステル樹脂組成物、その製造方法、およびそれからなる成形体に関する。

従来技術

15 ポリエステルは機械特性、成形性、寸法安定性、耐侯性、耐光性、耐薬品性等の特性を生かし、様々な用途で使用されている。しかしながら、近年、技術の進展に伴い、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性が要求されるようになってきた。このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂に層状化合物をナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近
20 注目されている。ナノコンポジットを形成することにより、高耐熱化、高弾性化、難燃化、ガスバリア性能の向上等、様々な特性の向上が実現している（中条 澄著「ナノコンポジットの世界」、工業調査会、2000年）。ナノコンポジット

を形成するためには、層状化合物をナノスケールで分散させる必要があり、様々な方法が試みられている。広く知られているポリアミドの例とはことなり、特にポリエステルを使用したナノコンポジットではポリアミドと同程度に分散させることが困難であり、ナノコンポジットでの効果発現のための各種提案がなされている。例えば、層状化合物が単層レベルで分散したポリエステルの複合材料を製造する際に、アンモニウム塩等の交換性陽イオンを層状化合物の有機変性体を使用することが開示されている（特開2000-53847号公報）。このようにポリエステル系のように層状珪酸塩が分散しにくい系で良好な分散性を実現するためには、混合される樹脂への相溶性を向上させる有機修飾基が工夫された層状珪酸塩や層間の開いた層状珪酸塩が一般に使用される。

また、その混練方法の検討もなされている。例えば層間距離が15～35 Åである層状珪酸塩をポリエステル樹脂に熔融混合して5～20層の層構造を保持しながら均一に分散させたポリエステル樹脂組成物の記載がある（特開2001-261947号公報）。これらの分散プロセスは高温、高剪断等の条件下であり、分散時劣化しないだけの耐性を持った層状珪酸塩を使用することが、ポリエステル樹脂組成物の物性低下を抑制するためにも必要である。

発明の開示

本発明の目的はポリエステルと、特定の有機ホスホニウムイオンにより60～100%修飾された層状珪酸塩とからなる樹脂組成物であって、該層状珪酸塩を無機灰分として、0.01～20重量%含み、OH末端基量が0.1から45当量/トンである耐熱性に優れたポリエステル樹脂組成物、その製造方法、および

それからなる表面平滑性に優れたフィルムや繊維等の成形体を提供することにある。

本発明の他の目的は、有機ホスホニウムイオンにより 60～100%修飾された層状珪酸塩の存在下でポリエステルを重合し、さらに熔融混合させる該ポリエステル樹脂組成物の製造方法にある。

本発明のポリエステル樹脂組成物は層状珪酸塩が良好に分散しており、それより耐熱性、高い弾性率、ガスバリア性などの物性を向上させ、さらには表面平滑性に優れたフィルムや繊維等の成形品を得ることができる。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

10

図面の簡単な説明

図 1 は実施例 5 のポリエステル樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

図 2 は実施例 6 のポリエステル樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

図 3 は実施例 7 のポリエステル樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

15 図 4 は実施例 10 のポリエステルフィルムの電子顕微鏡写真である。

発明の好ましい実施形態

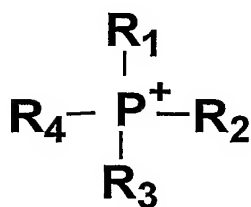
本発明で使用する層状珪酸塩は、Al, Mg, Li 等を含む八面体シート構造を 2 枚の SiO₄ 四面体シート構造が挟んだ形の層状珪酸塩であり、具体的には、サポナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、モンモリロナイト、バイデライト、スチブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li 型フッ素テニオライト、Na 型フッ素テニオライト、Na 型四珪素フッ素雲母、Li 型四珪素フッ素雲母

20

等の膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロサイト、膨潤性マイカ等を挙げることができる。またこれらは、天然のものでも、合成のものでも構わない。これらのうち、陽イオン交換容量などの点から、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、

- 5 Na型四珪素フッ素雲母等の層状珪酸塩が好ましい。

有機ホスホニウムイオンは、下記式(1)で示される。



(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基である。)

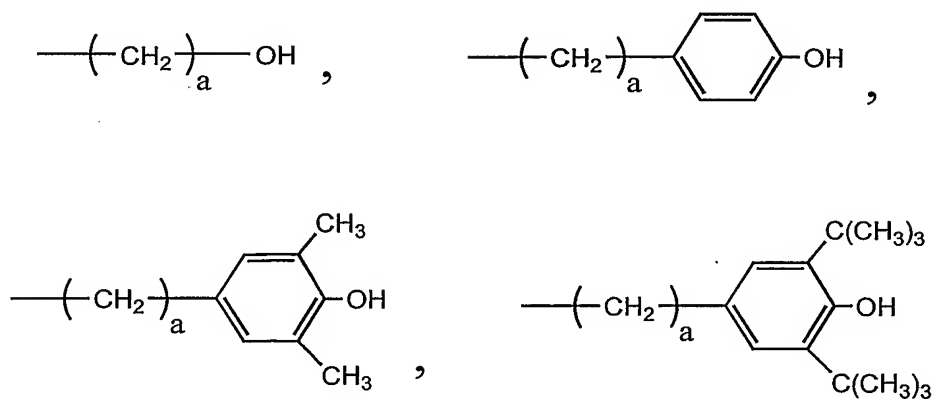
- 10 炭素数1～30の炭化水素基としては、アルキル基、芳香族基を挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、およびn-オクタデシルを例示することができる。また、芳香族基としては、フェニル基、
- 15 ビフェニル基、ベンジル基、トシル基などを例示することができる。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それらの熱安定性に影響を及ぼさないメチル、エチル、弗素、塩素などのような置換基を有してもよい。

このような有機ホスホニウムイオンの具体例としてはテトラエチルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラオク

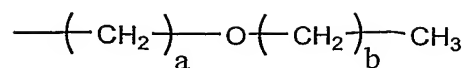
チルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム、トリオクチルエチルホスフォニウム、トリブチルヘキサデシルホスフォニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルジオクチルホスホニウム、トリフェニルオクタデシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリブチルアリルホスフォニウムなどが挙げられる。

ヘテロ原子を含む炭化水素基の例としては、炭素数1～30のヒドロキシ置換炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、およびフェノキシ置換炭化水素基が挙げられ、好適には、以下のような置換基およびその異性体を例示することができる。(ここで下記式中、aおよびbは1以上29以下の整数であり、置換基中の炭素数が30以下になる整数である。)

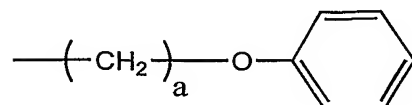
15 ヒドロキシ置換炭化水素基



アルコキシ置換炭化水素基：



フェノキシ置換炭化水素基：



- 5 上述した有機ホスホニウムイオンは、単独でも組み合わせても用いることができる。

本発明の層状珪酸塩は、こうした有機ホスホニウムイオンにより、層状珪酸塩の陽イオン交換能に対して60～100%イオン交換されている。層状珪酸塩の陽イオン交換能は、従来公知の方法で測定可能であるが、本発明で使用する層

10 状珪酸塩のイオン交換能としては、先述の層状珪酸塩の内、0.2～3ミリ当量／g程度のものが好適に使用可能である。陽イオン交換能が、0.2ミリ当量／g以上であるほうが、有機ホスホニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。逆に3ミリ当量／g以下のものの方が、有機ホスホニウムイオンの導入が容易となるために本発明の層状珪酸塩を製造する上で好ましい。陽

15 イオン交換能としては、0.8～1.5ミリ当量／gであることがさらに好ましい。

こうした陽イオンの交換率は、下記式(2)によって算出することができる。

$$\text{陽イオン交換率 (\%)} = \{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{org} / M_{si}) \times 100$$

(2)

- 20 (W_fは20℃／minの昇温速度で120℃から800℃まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、M_{org}は該オニウムイオンの分子量、M_{si}

は層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（単位：eq/g）の逆数で算出される値である。）

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換することにより、層間
5 に有機ホスホニウムが入り込み、層間が広がる。この層間距離はX線回折によるピーク位置からその平均の計算が可能である。好ましい平均層間距離は1.5 nm以上である。1.5 nm以下であるとその後のポリエステル樹脂中への分散が困難となることがある。

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換する方法としては、従
10 来公知の方法が可能である。具体的には水、エタノール、メタノールなどの極性溶媒に原料となる層状珪酸塩分散させておき、そこへ、有機ホスホニウムイオンを添加する、あるいは、有機ホスホニウムを含む溶液を添加する方法である。修飾反応に好ましい濃度としては、層状珪酸塩の濃度として、0.1～5重量%で、溶解した有機ホスホニウムと反応させることが好ましい。0.1重量%よりも濃
15 度が低い場合には、溶液全体の量が多くなり過ぎ、取り扱う上で好ましくない場合がある。5重量%を超える場合には、層状珪酸塩の分散液の粘度が高くなりすぎるため、陽イオン交換率が低下することがある。層状珪酸塩の濃度としては、0.5～4.5重量%がさらに好ましく、1～4重量%がより好ましい。反応時の温度としては、層状珪酸塩の分散液が攪拌するのに充分低い粘度を有すればよ
20 く、例えば、水の場合には、概略20～100℃程度で陽イオン交換反応を行うことが好ましい。

こうして得られた修飾後の層状珪酸塩は反応終了後、未反応の有機ホスホニウ

ムイオンを取り除くため十分に洗浄することが好ましい。ポリエステル中に分散させる際には250℃以上の高温となるため、この温度で揮発もしくは分解する成分があった場合、その後のポリエステル樹脂組成物の物性に悪影響を及ぼすからである。洗浄方法としては特に限定するものではないが、例えば有機溶媒等の

- 5 有機ホスホニウムの良溶媒洗浄することが挙げられる。

さらに、本発明の層状珪酸塩に対して陽イオン交換に関与しなかったホスホニウムイオンの有無は、蛍光X線や、原子吸光分析などの従来公知の方法で、原料に使用した有機ホスホニウムの対イオンの有無を測定することなどから確認することが可能である。

- 10 陽イオン交換率が60%以上であることが、層状珪酸塩に対する有機ホスホニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。陽イオン交換率は100%以下であることが、原料に使用した有機ホスホニウムイオン化合物の対イオンが存在しないために熱安定性の点で有利である。陽イオン交換率としては、65～99%であることがさらに好ましく、70～99%であることがより
- 15 好ましい。

- 本発明における層状珪酸塩は、窒素雰囲気下、20℃/minの昇温速度で示差熱天秤によって測定した5重量%重量減少時の温度が、310℃以上であることが好ましい。5重量%重量減少時の温度が310℃より低いと、ポリエステルと熔融混合する際の分解が大きく層状珪酸塩の再凝集が起ったり、分解ガスが発生するなど樹脂特性を低下させることがある。こうした点から5重量%重量減少
- 20 時の温度は、高いほど好ましいが、本発明の層状珪酸塩では、良好な分散性を与えるオニウムの構造を勘案すると、好ましくは330℃以上、より好ましくは3

40℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。本発明の樹脂組成物の製造に使用する層状珪酸塩は、比表面積が2.5～200m²/gのものを使用することが好ましい。比表面積は、窒素を使用したBET法で求めることができる。比表面積を2.5m²/g以上とすることにより、樹脂中に分散する際の分散の
5 効率が向上し、良好に均一分散した層状珪酸塩とポリエステル樹脂とのポリエステル樹脂組成物を得ることができる。逆に、比表面積200m²/gを超える場合は、余りにも比表面積が大きな微細な粒子となるために、かさ密度が高くなり粉体としての取扱いが困難となったり、吸着した水分の除去が困難となることがある。比表面積としては、3～100m²/gがより好ましく、4～80m²/g
10 がさらに好ましく、5～50m²/gがさらに好ましい。

このような大きな比表面積を有する層状珪酸塩は、有機ホスホニウムで交換した層状珪酸塩を、融点-20℃以上100℃未満の媒体中から凍結乾燥させることにより、好ましく製造することができる。

凍結乾燥に使用する媒体としては、融点-20℃以上の融点を有することが好
15 ましい。融点が-20℃より低い場合には、媒体の凍結温度が低くなりすぎるために、凍結温度が低くなり、媒体の除去効率が低くなることもある。凍結乾燥に使用する好ましい媒体としては、水、ベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ベンジルアルコール、P-ジオキサン、クレゾール、P-キシレン、酢酸、シクロヘキサノールなどを例示することができる。凍結乾燥に使用する層状珪酸塩
20 の分散液は、陽イオン交換反応に使用したものを使用してもいいし、陽イオン交換反応後の層状珪酸塩が良好に分散する媒体を使用しても構わない。特に層状珪酸塩が良好に分散する媒体の場合には、層状珪酸塩のシリケート層が剥離した状

態を維持したまま凍結乾燥を行なうことができるので、非常に比表面積を高めることができる。凍結乾燥は、層状珪酸塩の分散液を凍結させた後、減圧下で媒体を除去することによって実施できるが、通常層状珪酸塩濃度は1～70重量%で行なわれる。層状珪酸塩濃度が1%より低い場合には、乾燥前の分散状態の点では好ましいが、乾燥後の取扱いが煩雑となったり、生産性が低下することがある。また、層状珪酸塩濃度が70重量%を超える場合には、生成物の比表面積が小さくなるために樹脂中への分散が困難となることがある。そうした点から、凍結乾燥前の層状珪酸塩濃度としては、5～60重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、12～40重量%がさらに好ましい。

- 10 本発明で使用するポリエステル樹脂は、ジカルボン酸及び／またはその誘導体とジオールを重縮合したもの、あるいは、ヒドロキシカルボン酸からなるもの、あるいは、さらにこれらの共重合体である。ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、マレイン酸及びフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの環状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

ジオールとしては、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタジオール、1，6-ヘキサジオール、1，8-オクタジオール、1，10-デカンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、1，3-シクロヘキサンジメタノール、1，2-シクロヘキサンジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの脂肪族ジオールや、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及び2，2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等のジフェノール類が挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

好ましいポリエステルは芳香族ポリエステルであり、具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2，6-ナフトレート、ポリブチレンナフトレート、ポリエチレンイソフタレート-2，6-ナフトレート共重合体、p-ヒドロキシ安息香酸-6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸共重合体などが挙げられる。なかでもポリエステルがポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート

ト、およびポリエチレンー 2, 6-ナフタレートからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

本発明においては、ポリエステルと有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩からなる樹脂組成物において、該層状珪酸塩を無機灰分として 0.01 ~ 20 重量%含有する。無機灰分とは、空气中で 1000℃までの燃焼した際の残渣から算出される値である。無機灰分としての含有量が 0.01 重量%以上を占めることが層状珪酸塩の添加効果を発現する上で好ましい。また、20 重量%以下であることが、得られたポリエステル樹脂組成物の熔融成形を行う上で好ましい。無機灰分としての含有量は 0.1 ~ 12 重量%であることがさらに好ましく、 0.4 ~ 8 重量%であることがより好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、組成物における OH 末端基量が 0.1 ~ 45 当量/トンである。OH 末端基量はヘキサフルオロイソプロパノール：重クロロホルム = 1 : 3 にイソプロピルアミンを混合した溶液中 50℃ 600 MHz で測定した際の $^1\text{H-NMR}$ で測定されたものである。NMR の帰属については 公知の文献等で確認することが可能である。この OH 末端基量は通常の場合で得られるポリエステルの OH 末端基量と比較して低い範囲となっている。詳細は不明であるが、これは、ポリエステルの水酸基の一部が、層状珪酸塩と何らかの相互作用を有していることを示しており、層状珪酸塩の分散性や弾性率を初めとする物理的特性向上に寄与しているものと考えられる。ポリエステルの末端基濃度は、ポリエステルの数平均分子量を反映するはずであるが、本発明の樹脂組成物では、溶液粘度の等しいポリエステルと比較しても、全体の末端基濃度（ポリエステルの場合には OH 末端基と COOH 末端基）は、層状珪酸塩を含まないポリ

エステルが90%以下となっている。これは先述のOH基の一部と層状珪酸塩との相互作用により、末端であるはずのOH基が減少しているためと推定される。

従って、全体の末端基濃度（ポリエステルの場合にはOH末端基とCOOH末端基）は、層状珪酸塩を含まないポリエステルの85%以下であることがより好ま

5 しく、80%以下であることがさらに好ましい。

そのため、OH末端基量が0.1当量/トン未満である場合は、相互作用が大きくなりすぎて熔融粘度が大きくなりすぎる場合、あるいは、ポリエステル自体が過剰のCOOH末端基を有する場合に該当するため、前者の場合には、熔融成型が困難となる、あるいは、後者の場合には、ポリエステル自体の耐加水分解性

10 といった化学的安定性が損なわれて好ましくない。また45当量/トン以上である場合、層状珪酸塩とOH末端基の相互作用が少なくなるために、弾性率を初めとする物理的特性向上の効果が少なくなり好ましくない。OH末端基量としては、前述の理由により、1～40当量/トンがより好ましく、1～35当量/トンがより好ましく、1～30当量/トンがより好ましい。

15 本発明の樹脂組成物の製造法としては、(A) ジカルボン酸またはそのエステル誘導体と脂肪族グリコール/またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル100重量部に対し0.01～30重量部であるポリエステル樹脂組成物を得て、さらに

20 (B) ポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度250/s以上で熔融混練する工程を経て製造することが好ましく挙げられる。

ポリエステルの重合は芳香族ジカルボン酸を主とするジカルボン酸、または

そのエステル誘導体と脂肪族グリコールを反応させる。あるいはヒドロキシカルボン酸を反応させる。用いるジカルボン酸、脂肪族グリコール、ヒドロキシカルボン酸としては上記に述べた化合物を挙げることができる。これは当業者に公知の反応であり、ジカルボン酸とグリコールとを常圧または加圧下で加熱

5 反応させるエステル化反応、あるいはジカルボン酸のエステル形成誘導体とグリコールを常圧または加圧下で加熱反応させてエステル交換反応を行う過程と、反応生成物を減圧下でグリコール成分を除去しつつ重縮合反応を行う過程からなっている。

有機修飾された層状珪酸塩は、こうしたポリエステル重縮合過程の任意の段階で、添加することが可能である。特にエステル交換反応後の、重縮合反応開始時に添加することが好ましい。このように重合の途中で有機修飾された層状珪酸塩を添加することで、層状珪酸塩とポリエステルの親和性が向上し、結果ポリエステル中で層状珪酸塩の層が広がり、次の工程（B）により均一に分散させることが可能となる。また工程（A）で十分に重合度を上げることが可能

10 であることから、工程（B）により得られたポリエステル樹脂の分子量低下を緩和することが可能となる。

有機ホスホニウムイオンにより修飾した層状珪酸塩は、粉体およびスラリー状で添加することができる。粉体で添加する場合、溶媒を除去する工程を除くことができるため有効であるが、反面添加方法によっては有機修飾した層状珪

20 酸塩が再凝集し、分散性が悪化する原因となる。スラリー状で添加する場合、粉体に含まれる空気をあらかじめ除くことが可能となり、エステル交換後の反応物との混合が容易になり、好ましい。スラリー状で添加する際の溶媒として

- は、特に製造しようとするポリエステルを構成するジオールを用いることが好ましい。他の溶媒を使用する場合には、グリコール成分との分離やポリエステルの構造の一部に取り込まれる恐れがある。スラリーを製造する方法は特に限定するものではないが、例えばボールミル、媒体攪拌型ミル、ホモジナイザー
- 5 超音波処理、などを利用した物理的分散を行うことが好ましい。スラリー中の層状珪酸塩の濃度としては、0.05～90重量%であることが好ましい。0.05重量%以下の場合には、グリコールの量が多くなりすぎ、その後の除去が煩雑であるため好ましくない。90重量%以上の場合、添加に適したスラリーを作成することが困難である。スラリー中の層状珪酸塩の濃度は、より好ましくは0.1～70重量%、さらに好ましくは1～50重量%である。均一なス
- 10 ラリーを得るためには、層状珪酸塩が溶媒に分散するのに十分な比表面積を持つことが好ましい。具体的には窒素ガスを用いて三点法を使用した場合の比表面積が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。
- 15 以後の反応は通常のパリエステルの重合反応と同様に実施することが可能である。

- こうして(A)の重合工程により得られた層状珪酸塩を含むポリエステル樹脂組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_A が2.0nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半値幅から下
- 20 記のScherrerの式(3)

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

ここでD：結晶子の大きさ、 λ ：測定X線波長、 β ：半価幅、 θ ：回折線のブ

ラッグ角、 K : Scherrer 定数

により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_A が7以下であることが好ましい。

層状珪酸塩の層間距離は、X線散乱により、層状珪酸塩の層間の散乱に起因する散乱ピークの散乱角を使用して求めることができる。また層状珪酸塩が単
5 層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを示している。層間距離は広い方が特に工程Bにおいて層状珪酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましくは2.5 nm以上である。

層間距離 d_A が2.0 nm以上を満たす層状珪酸塩の割合は、X線回折におけ
10 るピーク面積比から算出されうる。すなわち層間距離 d_A が2.0 nm以上を満たすピークのピーク強度の合計と、層状珪酸塩の層間の回折に帰属されるピークの面積の合計との比が、50%以上であることが好ましい。50%以下である場合、最終的な組成物中における層状珪酸塩の分散性が不十分であり、例えば成形体にした場合その物理強度の低下等が発生し好ましくない。より好ましくは
15 55%以上、さらに好ましくは60%以上である。

平均層数は、X線回折を用いて回折ピークを測定し、上記のScherrerの式から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることにより算出できる。平均層数が少ないほど層状珪酸塩が分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましい。

20 層が完全に剥離し単層になった層状珪酸塩は、X線回折には現れてこない。この場合、層間距離は無限大となっており、層数は1である。X線回折で観測される範囲で、層間の回折に起因するピークが全く観察されない場合は、層間

距離 d_A が 2.0 nm 以上の層状珪酸塩が 50% 以上であり、かつ平均層数 N_A が 7 以下であることを満たしていることとなる。

続いて (B) 該ポリエステル樹脂組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度 250 / s 以上で溶融混練する工程により、工程 A) で得られた樹脂を、さらにせん断速度 250 / s 以上で溶融混練することにより目的とするポリエステル樹脂組成物を好ましく得ることができる。

剪断速度は下記式 (4) で求められる。

$$\gamma = \pi \times d \times (N / 60) / C \quad (4)$$

γ : 剪断速度 (/ s)、 d : スクリュー内径 (mm)、 N : スクリュー回転数 (rpm)、 C : スクリューとバレル間のクリアランス (mm)

こうした溶融混練は従来公知の方法が利用可能で、例えば 1 軸押し出し機、2 軸押し出し機等の押し出し機等を利用することができる。その際の剪断速度 250 / s 以下の場合、混練能力が不十分であり目的とするポリエステル樹脂組成物中での層状珪酸塩の分散性が不十分となるため好ましくない。より好ましい剪断速度は 280 / s 以上、さらに好ましくは 300 / s 以上である。

溶融混練時の温度は、ポリエステルの流動開始温度 (非晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では融点) 以上 350℃ 以下が好ましく、(流動開始温度 + 5)℃ 以上 330℃ 以下がより好ましく、(流動開始温度 + 10)℃ 以上、320℃ 以下がさらに好ましい。温度が流動開始温度より低すぎると溶融成形が困難になるため好ましくなく、また、温度が 350℃ より高すぎるとイオン交換された層状珪酸塩の分解が激しくなり好ましくない。

こうして (B) の溶融混練工程により得られたポリエステル樹脂組成物におい

て、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_B が2.0 nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半値幅から上記のScherrerの式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_B が5以下であることが好ましい。

- 5 層状珪酸塩の層間距離である d_B は、X線散乱により、層状珪酸塩の層間の散乱に起因する散乱ピークの回折角を使用して、求めることができる。層状珪酸塩が単層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを示している。層間距離は広い方が層状珪酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましい層間距離は2.5 nm以上である。

層間距離 d_B が2.0 nm以上を満たす層状珪酸塩の割合は、X線回折におけるピーク面積比から算出されうる。すなわち層間距離 d_B が2.0 nm以上を満たすピークのピーク面積の合計と、層状珪酸塩の層間の回折に帰属されるピークの面積の合計との比であり、これが50%以上であることが好ましい。5

- 15 0%以下であれば層状珪酸塩が有機ホスホニウムにより十分に修飾されていないことを示す。こういった場合、目的とするガスバリア性、物理特性の充分な向上が得られないために好ましくない。より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。

- 平均層数が少ないほど層状珪酸塩が分散しており、得られた成形体における弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましく、平均層数 N_B は5以下であることが好ましい。

以下本発明において、さらに表面平滑性に優れる成形体が提供できるポリエ

ステル樹脂組成物、およびそれを構成する層状珪酸塩について述べる。

- 本発明における層状珪酸塩は、上述の天然あるいは合成の層状珪酸塩からカルシウム元素が除去され、蛍光X線測定によって測定されるカルシウム含有率が元素比率として0.5%以下になっていることが好ましい。天然に算出されるモンモリロナイトにはナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属の他に、カルシウムイオン、マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属を層間に有しているため、天然の層状珪酸塩を使用する場合には、カルシウムイオンを除去するための工程を実施することが好ましい。層状珪酸塩におけるカルシウム含有率が元素比率として0.5%を越える場合には層状珪酸塩が50層以上積み重なったような粗大な凝集異物が副生しやすくなり、表面平滑性を必要とする成形体を得る場合に用途においては問題が生じる場合がある。カルシウム含有率は、少ないほど好ましく、カルシウム含有率は元素比率として0.3%以下がさらに好ましく、0.1%以下がより好ましい。

- カルシウムイオンを除去する方法としては、1) 水溶性アンモニウムで処理し、完全に層間に含まれるイオン交換性陽イオンを交換し、然る後に有機ホスホニウムイオンで処理する事である。もう一つは2) 水溶性アンモニウムで処理し、完全に層間に含まれるイオン交換性陽イオンを交換し、次に塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属塩で処理し層間にアルカリ金属を担持させる。その然る後に有機ホスホニウムイオンで処理する事である。このようにして層状珪酸塩の層間に存在するカルシウムを完全に除去する事ができる。カルシウムイオンが完全に除去されているかは蛍光X線分析によって確認する事ができる。

なお水溶性アンモニウムには特にこれに限定されるものではないが、硫酸アン

モニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、臭素化アンモニウムなどを例示する事ができる。好ましくは汎用性から酢酸アンモニウム、塩化アンモニウムが好ましい。より好ましくは酢酸アンモニウムである。これらの水溶性アンモニウムは単一で用いる事が好ましいが、組み合わせて使用してもよい。具体的には出発原料である層状珪酸塩をイオン交換水に分散させる。この場合層状珪酸塩の濃度は0.1 wt % ~ 10 wt %の範囲である。好ましくは1 wt % ~ 5 wt %、より好ましくは1.5 wt % ~ 3 wt %の範囲である。その層状珪酸塩分散溶液に脂肪族アンモニウム塩、または脂肪族アンモニウム塩を含んだ溶液を添加していく。その後有機ホスホニウムイオンで処理を行ってもよいし、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属塩で一旦層間の脂肪族アンモニウムイオンをアルカリ金属イオンで置換し、有機ホスホニウムイオンで処理を行ってもよい。

アルカリ金属塩で処理する場合には、層間に脂肪族アンモニウムイオンを有した層状珪酸塩をイオン交換水に分散・懸濁し、そこに層状珪酸塩のイオン交換容量に対し1.0倍 ~ 10倍当量の範囲で添加して行う。好ましくは1.0倍 ~ 5.0倍、より好ましくは1.0倍 ~ 2.0倍の範囲である。添加後ろ過してイオン交換水でよく洗浄する。この時、洗浄が行われるに従ってイオン交換水中に分散するようになる。この状態で有機ホスホニウムイオンを添加して層状珪酸塩の層間に有機ホスホニウムイオンを担持させる。有機ホスホニウム塩は層状珪酸塩のイオン交換容量に対し1.0倍 ~ 10倍当量の範囲で添加して行う。好ましくは1.0倍 ~ 5.0倍、より好ましくは1.0倍 ~ 2.0倍の範囲である。

またさらに表面平滑性に優れる成形体を提供するために、本発明のポリエス

テル樹脂組成物において、石英含有量が0.009重量%以下であることが好ましい。特に天然モンモリロナイトには酸化ケイ素化合物すなわち石英が含まれている場合がある。石英は通常の層状珪酸塩の修飾方法である有機イオンによるイオン交換といった方法では修飾されず、結果充分にマトリックス中に分散
5 させることができず、成形性・表面性の低下また欠陥となり機械物性の低下を引き起こすことがある。石英は層状珪酸塩から極力除くことが望ましいが、石英はその密度が層状珪酸塩に近いので、その除去が困難であり最終的な製品においても観察される場合がある。

ポリエステル樹脂組成物中に含有される石英はX線散乱の回折ピーク強度を
10 層状珪酸塩のピーク強度と比較することにより定量化されうる。解析ピークの強度は石英分に対し比例関係を有する。用いられる検量ピークは例えば含有量既知の石英分のピーク（3.35 Å）と含有量既知の層状珪酸塩の解析ピーク（例えばモンモリロナイトの場合4.48 Å）から作成されうる。ポリエステル樹脂組成物中の層状珪酸塩の含有量及びX線散乱における石英のピーク強度及び層状珪
15 酸塩のピーク強度から算出される。石英含有量が0.009重量%以上であると、成形体を得た際に表面性の低下や欠陥要因となることがある。より好ましくは0.008重量%以下である。

石英の除去方法としては石英混在層状珪酸塩を溶媒中に分散させ、より密度の高い石英を沈降させ、その上澄みを回収することにより達成させられる。必
20 要であれば上澄みを濃縮し再び水中に分散させ上記の手法をくりかえすことにより、より低濃度の石英含有率とすることが可能である。この際の溶媒としては、特に限定するものではないが良好に層状珪酸塩を分散させることができる

溶媒でよければよく、例えばメタノール・エタノール・エチレングリコール・N-メチルピロリドン・ホルムアミド・N-メチルホルムアミド・N,N-ジメチルホルムアミド・水等が上げられる。この際の溶媒中での層状珪酸塩の濃度としては溶液の粘度が上がりすぎず選択的に石英のみを沈降させる濃度であれば良い。

- 5 具体的には10重量%以下、より好ましくは8重量%以下である。また分散の際には過熱等により、層状珪酸塩を良好に分散させることができる。石英の沈降及び分離は通常の遠心分離装置やデカンターなどを用いることで可能である。

- 本発明のポリエステル樹脂組成物は、従来公知の方法に従って射出成形などによる成形体の製造、好ましくは溶融製膜によるフィルムあるいはシート、あるいは
- 10 は溶融紡糸による繊維の製造に使用することができる。溶融成形温度としては、ポリエステルの流動開始温度（非晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では融点）以上350℃以下が好ましく、（流動開始温度+5）℃以上330℃以下がより好ましく、（流動開始温度+10）℃以上320℃以下がさらに好ましい。温度が流動開始温度より低すぎると溶融成形が困難になることがある。ま
- 15 た本発明における層状珪酸塩は耐熱性に優れていることを特徴とするがそれでも溶融成形温度が350℃より高すぎるとイオン交換された層状珪酸塩の分解が激しくなることがある。

- 高弾性のフィルムを製造する場合には、さらに延伸を行うことが好ましい。延伸方法としては、従来公知の方法、例えば、一軸または二軸方向に逐次または同時に延伸する方法をあげることができる。延伸温度は好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点+90℃以下、より好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点+70℃以下、さらに好ましくはガラス転移点以上ガラ
- 20

ス転移点+60℃以下である。延伸温度が低すぎても高すぎても均一なフィルムを製造することが困難であり好ましくない。また、延伸倍率は、面倍率として、好ましくは2倍以上100倍以下、より好ましくは4倍以上70倍以下、さらに好ましくは6倍以上50倍以下である。

- 5 また、ポリエステル樹脂が結晶性の場合にはフィルムの延伸配向後、熱処理することが好ましい。熱処理の温度としてはポリエステルのガラス転移点以上、融点以下が好ましい。さらに好適な温度は得られたフィルムの結晶化温度と得られたフィルムの物性などを勘案して決定される。

ここでポリエステルフィルムの断面方向からのX線回折における層状珪酸塩の

- 10 層間の回折ピーク強度について下記式(5)

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}, \quad \langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (5)$$

(f_c は配向係数、 ϕ はフィルムの面内方向に対する方位角であり、 $I_c(\phi)$ は方位角 ϕ における散乱強度)

における配向係数 f_c が0.8以下であることが好ましい。

- 15 式(5)中において、 f_c はこうした層状珪酸塩の層に垂直方向の散乱に由来する配向係数であり、 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ より算出することができる。さらにこれは式(5)に従い、フィルムの断面に垂直方向からX線を照射した際のX線回折において、フィルム面に垂直な方向に対する方位角 ϕ に対して、層状珪酸塩の層間の散乱強度 $I_c(\phi)$ を測定することにより、算出することができる。

- 20 配向係数 f_c が0.8に満たない場合には、層状珪酸塩のフィルム面内の配向が充分でなく、高弾性率のフィルムを実現する上で好ましくない。また、配向

係数 f_c の上限はその定義から 1 である。配向係数 f_c としては、0.85 以上であることがさらに好ましく、0.88 以上であることがさらに好ましく、0.9 以上であることがより好ましい。

- 繊維の製造法としては、常法にしたがいポリマーの流動温度で熔融して紡糸口
- 5 金から吐出し、引き取って単糸繊維度が 3.3 ~ 33 d t e x の繊維とする方法が好ましく挙げられる。その際の引取速度（紡糸速度）としては、10 ~ 6000 m / 分の引取速度（紡糸速度）で熔融紡糸する。得られたフィラメントは、適宜延伸操作を行う。引取速度が低い場合には、延伸操作を行うことが好ましい。延伸倍率としては、2 ~ 20 倍程度であり、ポリマーのガラス転移温度 ~ ポリマー
- 10 の結晶化温度、好ましくはガラス転移温度 + 10 °C 以上 ~ 結晶化温度 - 10 °C、さらに好ましくはガラス転移温度 + 20 °C 以上 ~ 結晶化温度 - 20 °C 実施する。

このようにして得られたポリエステル繊維は、配向した層状珪酸塩により補強され、高弾性率、高強度のポリエステル繊維とすることができる。

- なお、本発明の繊維を製造する際において、紡糸時に使用する口金の形状につ
- 15 いてとくに制限は無く、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。

- 成形体内の層状珪酸塩の平均層数が少ないほど層状珪酸塩が良好に分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましい。本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体において、線散乱ピーク及びその半
- 20 値幅から S c h e r r e r の式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_c が 5 以下であることが好ましい。

ポリエステル樹脂中での完全な層剥離は困難である。実用的には 2 さらには

3程度以上の平均層数で十分に弾性率などの物理特性の向上を実現することができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物から、層状珪酸塩が良好に分散しており、さらに表面の平滑性に優れたフィルムや繊維を得ることが可能である。フィルムの場合表面粗さの範囲としては平均線粗さR_aが30nm以下のものを得ることが可能であり、磁気テープ、包装用フィルムなど各種の用途へ使用可能である。

実施例

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

(1) 層状珪酸塩：モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製 クニピア（ナトリウム交換容量109ミリ当量／100g）を使用した。

(2) 陽イオン交換率：（株）リガク製示差熱天秤TG8120を用いて空気雰囲気下20℃／minで800℃まで加熱した際の重量減少率から次式を用いて求めた。

$$\text{陽イオン交換率 (\%)} = \{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{org} / M_{si}) \times 100$$

(W_fは20℃／minの昇温速度で120℃から800℃まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、M_{org}は該オニウムイオンの分子量、M_{si}は層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（単位：eq／g）の逆数で算出される値である。）

(3) 熱分解温度：（株）リガク製示差熱天秤TG8120を用いて窒素中で2

0℃/minで測定した際の5重量%重量減少した温度を求めた。

(4) 比表面積：比表面積は、QUANTUM CHROME社製NOVA 1200においてN₂ガスを用いて三点法を使用して測定し、サンプルの重量で除して求めた。

5 (5) 樹脂組成物中のポリエステル樹脂と層状珪酸塩の無機灰分との重量比：

20g以上添加し180℃で5時間乾燥した後、乾燥後の重量を測定した。その後350℃まで10℃/min昇温しその後620℃まで0.1℃/minで昇温した。さらに1000℃まで5℃/minで昇温した後5時間保持し有機成分を燃焼させた。こうして残った成分の重量を用いて以下の式から算出した。

$$10 \quad \text{無機灰分重量\%} = B/A \times 100$$

ここでA：乾燥後のポリエステル樹脂組成物の重量g、B：燃焼後の重量g、

(6) 層状珪酸塩の層間距離および平均層数：(株)リガク製粉末X線回折装置RAD-Bを用いて回折ピーク位置から算出した。平均層数は下記式から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出した。また、Scherrer定数

15 数は、0.9として計算した。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

ここで D：結晶子の大きさ、 λ ：測定X線波長、 β ：半値幅、 θ ：回折線のブラッグ角、K：Scherrer定数

(7) 還元粘度 (η_{sp}/C)：還元粘度はフェノール/テトラクロロエタン (重量

20 比4：6)の溶液を使用し、濃度 1.2g/dL 温度35℃で測定した。

(8) 末端水酸基量：末端水酸基量は、ヘキサフルオロイソプロパノール：重クロロホルム=1：3にイソプロピルアミンを混合した溶液中50℃600M

H z を測定し、4. 5 3 p p m の O H 末端の β 位に存在するメチレンの 1H -NMR の積分値から算出した。

- (9) 末端 C O O H 基量：ヘキサフルオロイソプロパノール：重クロロホルム = 1 : 3 にイソプロピルアミンを混合した溶液中 50°C 6 0 0 M H z を測定し
- 5 ポリマー末端ピークに起因する 1H -NMR の積分値から算出した。

(10) TEM/EDS 測定：TEM は日本電子 (株) J E M - 2 0 1 0 加速電圧 2 0 0 k V、EDS は TRACOR NORTHERN 社 NORAN で P r o b e 径 1 5 n m で E D S 分析した。

- (11) 石英の含有量：(株) リガク製粉末 X 線回折装置 R A D - B を用いて、
- 10 有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩について測定をし、石英のピーク及び層状珪酸塩のピーク強度比から算出した。

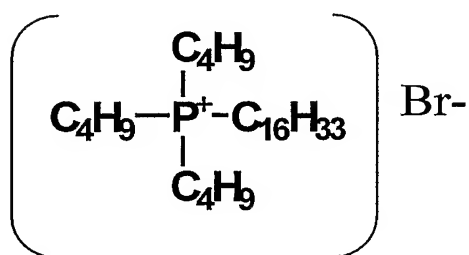
- (12) 中心面平均粗さ R a : V e e c o 社製非接触 3 次元粗さ計 (N T - 2 0 0 0) を用いて測定倍率 2 5 倍、測定面積 $188\mu\text{m} \times 247\mu\text{m}$ の条件にて測定を行った。測定モードは P S I モードを使用した。それぞれ 2 箇所測定
- 15 し、平均して求めた。

(13) フィルムの弾性率測定：引っ張り試験を、サンプルを $5\text{mm} \times 50\text{mm}$ に切り出し、 $5\text{mm}/\text{min}$ の延伸速度で、株式会社エー・アンド・ディ製 U C P - 1 0 0 の引っ張り試験機を用いて実施した。

- (14) 繊維の繊維強度および弾性率：(株) オリエンテック製 U C T - 1 T
- 20 を用い、測定した。

[参考例 1] 陽イオン交換された層状珪酸塩の合成

クニピアF（層間距離 1.26 nm）1.5 kgをイオン交換水中40 Lに添加したのち、ビーズミルで分散した。こののち5 μmのフィルターをかけることにより粗大粒子を除くことで、クニピアFを3 wt %含む水分散液を得た。この分散液38 kgを80℃で加熱攪拌しながら、下記式のn-Hexadecyl 5 tri-n-butylphosphonium bromide



1 kgとイオン交換水3 Lからなる溶液を加え、さらに80℃で3時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで3回、水で3回洗浄したのち、凍結乾燥することにより陽イオン交換された層状珪酸塩を得た。イオン交換率は85 %であった。このようにして得られた層状珪酸塩の比表面積は5.3 m²/gであった。またX線散乱による平均層間距離は2.2 nmであり平均層数は5.6であった。また5 %重量減少温度は365℃であった。

15 実施例 1

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル200重量部とエチレングリコール120重量部とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン0.120重量部を用い、180℃から200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン0.1重量部を添加しさらに徐々に240℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステ

ル交換反応触媒を失活させ、ここに参考例 1 で作成した有機修飾した層状珪酸塩 3 1. 3 重量部を添加した。

その後 290℃まで昇温し 1 mmHg 以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度 0.72 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。

- 5 得られた組成物の末端 OH 濃度は 30 当量/トン、COOH 濃度は 62 当量/トンであり、無機灰分は 10 wt % であった。X 線散乱により測定した層間距離 d_A は 2.7 nm、平均層数 N_A は 6.3 であった。X 線散乱において層間距離 2 nm 以下に帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。またこれ以外の反応不十分と帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。

10

実施例 2

- 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 25 重量部とエチレングリコール 15 重量部とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン 0.01 重量部を用い、180℃から 200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン 15 0.01 重量部を添加しさらに徐々に 240℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、さらに参考例 1 で作成した有機修飾した層状珪酸塩 3.8 重量部とエチレングリコール (以下 EG と略することがある) 22.4 重量部からなるスラリーを添加した。その後 290℃まで昇温し 1 mmHg 以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度 0.91 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。

20

得られた組成物の末端 OH 濃度は 7.6 当量/トンであり、COOH 濃度は 1

1. 2当量/トンであり、無機灰分は10wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離 d_A は2.7nm、平均層数 N_A は5.5であった。

実施例3

5 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル30重量部とエチレングリコール18重量部とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン0.02重量部を用い、180℃から200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン0.02重量部を添加しさらに徐々に240℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交
10 換反応触媒を失活させ、参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩0.85重量部とエチレングリコール5.6重量部からなるスラリーを添加した。

その後290℃まで昇温し1mmHg以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度1.24 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。

得られた組成物の末端OH濃度は3.9当量/トンであり、COOH濃度は7.3当量/トンであり無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した平均
15 層間距離 d_A は2.7nm、平均層数 N_A は5.0であった。

実施例4

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル30重量部とエチレングリコール14.5重量部とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン0.009重量部を用い、180℃から200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン0.0072重量部を添加しさらに徐々に240℃まで昇温し、エステル

交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェート0.0277重量部を添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩0.850重量部とエチレングリコール5.6重量部からなるスラリーを添加した。

- 5 その後290℃まで昇温し1mmHg以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度0.89 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。

得られた組成物の末端OH濃度は17.7当量/トンであり、COOH濃度は27.4当量/トンであり、無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離 d_A は2.7nm、平均層数 N_A は5.0であった。

10

実施例5

- 還元粘度が0.78 (dL/g) であるポリ (エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート) のペレット600重量部、および実施例1で得られたポリエステル樹脂組成物150重量部を、同方向二軸押し出し機 (ZSK 2
- 15 5) を用いて押し出し温度280℃、スクリー回転速度280rpm、押し出し速度10kg/時、剪断速度1800/secの条件下で混練することで、還元粘度0.68 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端OH量は15.3当量/トンであり、末端COOH量は36.3当量/トンであり、無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した層間距離 d_B
- 20 d_B は2.8nm、平均層数 N_B は4.4であった。またこれ以外の反応不十分と帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。また透過型電子顕微鏡でポリエステル樹脂組成物を観察した (図1)。これに示すとおり、層状珪酸塩は非常

に分散している。

実施例 6

実施例 4 で得られたポリエステル樹脂組成物のみを用い、ポリエチレンナフタ
5 レートを添加しないという点を除いては実施例 5 と同様に同方向ニ軸押し出し機
(ZSK 25) を用いてポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末
端OH量は9.8当量/トンであり、COOH量は34.5当量/トンであり、還元
粘度0.71 (dL/g)、無機灰分は2wt%であった。X線回折により測
定した平均層間距離 d_B は2.7nm、平均層数 N_B は3.5であった。また透過
10 型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した(図2)。これに示すとおり、層状珪酸塩
の分散状況は非常に高かった。また、層状珪酸塩はさらに剥離している。

実施例 7

還元粘度が0.78 (dL/g)であるポリ(エチレン-2,6-ナフタレ
15 ンジカルボキシレート)のペレット300重量部、および実施例 4 で得られた
ポリエステル樹脂組成物100重量部を用いた他は実施例 5 と同様に同方向ニ
軸押し出し機(ZSK 25)を用いてポリエステル樹脂組成物を得た。得られ
た組成物の末端OH量は31.4当量/トンであり、COOH量は37.7当量/
トンであり還元粘度0.72 dL/g、無機灰分は0.5wt%であった。X線
20 回折により測定した平均層間距離 d_B は2.7nm、平均層数 N_B は3.2であっ
た。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した(図3)。これに示すとおり、
層状珪酸塩の分散状況は非常に高かった。また、層状珪酸塩はさらに剥離してい

る。

実施例 8 ～ 10

- 実施例 5 ～ 7 で得られたポリエステル樹脂組成物を 180℃で 5 時間乾燥後、
- 5 300℃で熔融し、1.3mmのスリット状ダイを通して表面温度 80℃の回転冷却ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを温度 150℃で製膜方向とこれに直交する方向それぞれに 4 倍に延伸し、厚み 15 μ m の二軸延伸フィルムを得た。さらに得られた二軸延伸フィルムを 205℃で 1 分間定長で熱固定し、ポリエチレンナフタレート/層
- 10 状珪酸塩コンポジットフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 1 に示す。
- 実施例 10 により得られたフィルムの電子顕微鏡写真を図 4 に示す。

比較例 1

- 層状珪酸塩を含まないポリエチレン-2、6-ジカルボキシナフタレート樹脂
- 15 (末端OH量は 52.8 当量/トン、COOH量は 28.8 当量/トンであり、還元粘度 0.80 dL/g) を実施例 6 の手法と同様の方法で熔融させ吐出させた。
- 得られたポリエステルの末端OH量は 53.9 当量/トンであり COOH量は 35.2 当量/トンであり、還元粘度 0.72 dL/g であった。

20 比較例 2

実施例 5 で得られたポリエステル樹脂組成物の代わりに比較例 1 のポリエチレンナフタレート樹脂を用いる以外は実施例 8 と同様の条件で延伸したフィル

ムを得た。結果を表 1 に示す。

表 1

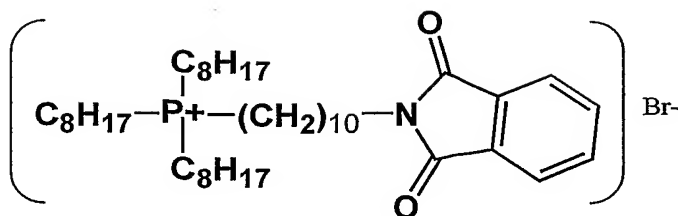
	無機灰分 (Wt%)	表面粗さ (nm)	弾性率		平均層数 Nc
			MD 方向 (MPa)	TD 方向 (MPa)	
実施例8	2	22.1	7168	7703	2.8
実施例9	2	19.8	7242	8365	2.9
実施例10	0.5	19.4	6788	6179	2.7
比較例2	0	17	6032	5304	—

5 [参考例 2]

フラスコにフタルイミドカリウム 85 重量部、1, 10-ジブロモデカン 1008 重量部、ジメチルホルムアミド (十分脱水したもの) 430 重量部を入れ、攪拌し、100℃で20時間加熱した。加熱後、揮発性成分を全て除去し、残渣をキシレンで抽出した。抽出した溶液から揮発性成分を留去し、残渣を室温で放置することでフタルイミドデカメチレンイミダゾリウムブロミドの結晶を得た。

[参考例 3]

フラスコにトリオクチルホスフィン 20 重量部、参考例 2 で得られたフタルイミドデカメチレンイミダゾリウムブロミド 20 重量部を入れ攪拌し、約 100℃で 8-10 h 攪拌反応し、下記の N-フタルイミドデカメチレン-トリオクチルホスホニウムブロミド



を得た。

フラスコにクニピア F 100 重量部、水 3000 重量部、メタノール 500 重量部を入れ、80℃で加熱攪拌した。ここに N-フタルイミドデカメチレント

- 5 リオクチルホスホニウムブロミド 120 重量部をメタノール 300 重量部で溶解させた溶液を加え、さらに 80℃で 3 時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで 3 回、水で 3 回洗浄したのち、陽イオン交換された層状珪酸塩を得た。陽イオン交換率は 65%、熱分解温度は 374℃、層間距離は 247 nm であった。

10

参考例 4

セパラブルフラスコにクニピア F 109 重量部、水 3000 重量部を入れ、80℃で加熱攪拌した。それとは別容器に酢酸アンモニウム 141 重量部をイオン交換水 300 重量部添加して溶解させた溶液を作製し、層状珪酸塩分散液に加え

- 15 た。その後約 2 h 攪拌し、沈殿物をろ過した。

別容器に酢酸アンモニウム 77 重量部をイオン交換水 2000 重量部に溶解させた溶液を作成する。この溶液中に前記のろ過物を入れさらに約 1 h 攪拌後ろ過した。以降この操作をもう一度行った後イオン交換水 1500 重量部で 3 回洗浄した。さらに、塩化ナトリウム 200 重量部をイオン交換水 2000 重量部に溶

- 20 解させ（すなわち溶液濃度 1.7 M）、この液にろ過物を入れて温度 80℃で約

- 1 h 攪拌した。その後遠心分離機にかけ上澄み液を除去した。この操作をさらに
2 回行った。ここに 83 重量部の *n*-Hexadecyltri-*n*-butyl
phosphonium bromide を水 300 重量部で溶解させた溶液を加
え、さらに 80℃ で 3 時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで 3
5 回、水で 3 回洗浄したのち、凍結乾燥することにより陽イオン交換された層状珪
酸塩を得た。イオン交換率は 84% であった。このようにして得られたものを固
形分が 20 重量% の水分散液から凍結乾燥することにより、比表面積は 6.5 m²/g のイオン交換された層状珪酸塩を得た。さらに蛍光 X 線測定によってカル
シウムが除去されているのを確認したところ、カルシウムは元素比率として 0.
10 1% 未満であった。

実施例 11

- 次にポリ（エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート）（還元粘度が
0.78 dL/g）のペレット、参考例 4 で得られた層状珪酸塩を同方向型ニ
15 軸押し出し機（Werner 社 ZSK-25）を用いて押し出し温度 280℃、
吐出量 10 kg/hr、スクリー回転速度 280 rpm の条件下で混練し、
ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端 OH 濃度は 30 当量/ト
ン、COOH 濃度は 48 当量/トンであり、無機灰分は 2 wt% であった。得ら
れたポリエステル樹脂組成物の物性を下記の表 2 に示す。また透過型電子顕微
20 鏡で樹脂組成物を観察したところ、層状珪酸塩は粗大な凝集なく、良好に分散し
ていることが分かる。ここで TEM/EDS 測定を行った所、カルシウムは測定
されなかった。

実施例 1 2

実施例 1 1 における層状珪酸塩の修飾剤を、参考例 3 で得られたホスホニウム塩に変えて同様な操作で有機修飾層状珪酸塩を作成しポリエステル樹脂組成物を
5 作成した。得られたポリエステル樹脂組成物の物性を表 2 に示す。

参考例 5

塩化ナトリウム水溶液にろ過物を入れて攪拌上澄み液を除去する工程を行わな
かったこと以外は参考例 4 と同様にして陽イオン交換された層状珪酸塩を得た。
10 イオン交換率は 8 2 % であった。このようにして得られたものの比表面積は 7 .
0 m²/g であった。さらに蛍光 X 線測定によって測定した結果、カルシウム元
素比率は 0 . 1 % 未満であった。

実施例 1 3

15 ポリ (エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート) (還元粘度が 0 .
7 8 d L/g) と共に、参考例 5 で得られた層状珪酸塩を同方向型二軸押し出
し機 (W e r n e r 社 Z S K - 2 5) を用いて押し出し温度 2 8 0 °C、吐出量
1 0 k g/h r、スクリー回転速度 2 8 0 r p m の条件下で混練し、ポリエ
ステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端 OH 濃度は 2 8 当量/トン、C
20 OOH 濃度は 5 3 当量/トンであり、無機灰分は 2 w t % であった。得られたポ
リエステル樹脂組成物の物性を下記の表 2 に示す。

表 2

		実施例11	実施例12	実施例13
層状珪酸塩	層状珪酸塩	クニピアF	クニピアF	クニピアF
	脂肪族アンモニウム塩処理	あり	あり	あり
	アルカリ金属塩処理	あり	あり	-
	修飾剤	n-Hexadecyltri-n-butylphosphoniumbromide	N-フタルイミドデカメチレントリオクチルホスホニウムブロミド	n-Hexadecyltri-n-butylphosphoniumbromide
	層間距離(nm)	2.74	2.41	2.76
	カチオン交換率(%)	84	68	82
	比表面積(m ² /g)	6.5	10	7
	カルシウム元素比率(%)	<0.1	<0.1	<0.1
ポリエステル樹脂組成物	ポリエステル	PEN	PEN	PEN
	無機灰分(wt%)	2	2	2
	融点(°C)	268	268	270
	末端OH濃度(当量/トン)	30	35	28
	末端COOH濃度(当量/トン)	48	50	53

実施例 1 4

- 5 実施例 1 1 で得られたストランド状チップを 1 7 0 °C で 5 時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度 3 0 0 °C で熔融し、1 . 3 mm のスリット状ダイを通して表面温度 8 0 °C の回転冷却ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを温度 1 5 0 °C で MD × TD = 4 . 0 × 4 . 0 倍に同時 2 軸延伸を行い、厚み 1 5 μ m の二軸延伸フィルムを得た。
- 10 さらに得られた二軸延伸フィルムを 2 0 5 °C で 1 分熱固定し、ポリ (エチレン

ー 2, 6-ナフタレンジカルボキシレート) / 層状珪酸塩コンポジットフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 3 に示す。

表 3

	実施例 14
樹脂	実施例 11 樹脂
延伸倍率 (MD × TD)	4 × 4
ヤング率(Gpa、MD 方向)	8.2
中心面表面粗さ (nm)	25
配向係数(Fc)	0.86

5

参考例 6

クニピア F (層間距離 1.26 nm、H (QUARTZ) / H (CLAY)
 $\pi = 0.081$) 1.5 kg をイオン交換水中 40 L に添加したのち 80℃ で分散
 させることで分散液を得た。これを遠心分離機により沈殿物を除去したのち上澄
 10 みを回収した。一部サンプリングし乾燥したところ、分散液中の層状珪酸塩の濃
 度は 2.5 重量%であった。

得られた分散液を 80℃ で加熱攪拌しながら、分散液に含まれるイオン交換容
 量の 1.5 倍モル当量 n-Hexadecyltri-n-butylphosph
 h on i u m b r o m i d e と該有機ホスホニウム塩の 3 重量倍のイオン交換水
 15 からなる溶液を加え、さらに 80℃ で 3 時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、
 メタノールで 3 回、水で 3 回洗浄したのち、凍結乾燥することにより陽イオン交

換された層状珪酸塩を得た。各有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩の物性を表 4 に示す。好適に有機ホスホニウムイオンが修飾され、石英が除かれた有機修飾層状珪酸塩が得られた。

5 参考例 7

参考例 6 と同様の方法を用いて作成された分散液を 23℃で一週間静置したのち上澄みを回収した。一部サンプリングし乾燥したところ分散液中の層状珪酸塩の濃度は 2.8 重量%であった。参考例 6 と同様に陽イオン交換された層状珪酸塩を得た。各有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩の物性を表 4 に示す。

参考例 8

参考例 6 と同様の方法を用いて作成された分散液をビーズミルで分散した。デカンテーションで沈殿物を除いた後 5 μm のフィルターをかけることにより粗大粒子を除くことで、水分散液を得た。濃度は 3.2 重量%であった。参考例 6 と同様に陽イオン交換された層状珪酸塩を得た。各有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩の物性を表 4 に示す。

表 4

	層状珪酸塩中の石英含有量 (重量%)	修飾率(%)	層間距離 (nm)	層数
参考例6	0.10	91.3	2.3	4.7
参考例7	0.12	76.4	2.2	6.6
参考例8	0.41	83.8	2.4	4.0

実施例 15～17

ポリ（エチレンー 2，6－ナフタレート）（還元粘度 0.78 g/dL）を 180℃で 6 時間乾燥させた後これを押出機に供給し 280℃で溶融し、参考例 7～9 にて得られた有機ホスホニウムにより修飾された層状珪酸塩をそれぞれフィーダーから供給し溶融混練することによって無機灰分として 2 重量%含むポリエステル樹脂組成物を得た。こうして得られたポリエステル樹脂組成物の物性を表 5 に示す。

表 5

	実施例 15	実施例 16	実施例 17
層状珪酸塩	参考例 6	参考例 7	参考例 8
還元粘度 (dL/g)	0.6	0.67	0.65
石英重量%	0.002	0.002	0.008
末端 OH 濃度 (当量/トン)	35	28	30
末端 COOH 濃度 (当量/トン)	53	62	42

10 実施例 18～20

実施例 15～17 で得られたポリエステル樹脂組成物を 180℃で 5 時間乾燥後、300℃で溶融し、1.3mm のスリット状ダイを通して表面温度 80℃の回転冷却ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを温度 150℃で製膜方向及びこれに直交する方向に対しそれぞれ 4 倍に延伸し、厚み 15 μ m の二軸延伸フィルムを得た。さらに得られた二軸延伸フィルムを 205℃で 1 分間定長で熱固定し、ポリエチレンナフタレート/層状珪酸塩コンポジットフィルムを得た。得られたフィルムの物

性を表 6 に示す。

表 6

	実施例18	実施例19	実施例20
樹脂組成物	実施例15	実施例16	実施例17
表面粗さ(nm)	34.3	24.1	22.1
層数(Nc)	3.5	3.8	3.3
配向係数(Fc)	0.87	0.86	0.88
弾性率(kg/mm ²)	7200	7900	7400

実施例 2 1

- 5 フラスコに 2, 6-ビス (ヒドロキシエチル) ナフタレンジカルボキシレート
250 重量部、参考例 3 で得た層状珪酸塩 21 重量部、三酸化アンチモン 0. 0
4 重量部を入れ、攪拌しながら常圧で 230℃から 290℃まで 2 時間かけて昇
温した。さらに 290℃で 1 時間かけて大気圧から 66. 66 Pa まで減圧にし、
そのまま 1 時間重合し、ポリ (エチレン 2, 6-ナフタレンジカルボキシレー
10 ト) と層状珪酸塩の組成物 (ポリ (エチレン 2, 6-ナフタレンジカルボキシレー
ト) と無機成分の重量比 100 : 7) を得た。この組成物の融点は 265℃、
還元粘度は 0. 54 dL/g であった。得られた組成物の末端 OH 濃度は 22 当
量/トン、COOH 濃度は 35 当量/トンであった。X 線散乱により測定した層間
距離 d_A は 2. 6 nm、平均層数 N_A は 6. 2 であった。X 線散乱において層間距
15 離 2 nm 以下に帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。またこれ以
外の反応不十分と帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。

こうした操作により得られた組成物 860 重量部とポリ (エチレン-2, 6-
ナフタレート) (還元粘度 0. 78 g/dL) 2240 重量部を 2 軸押し出し機

を使用して、熔融温度 300°C で熔融混練した。X線散乱により測定した層間距離 d_B は 2.6 nm 、平均層数 N_B は 5.2 であった。

得られた組成物を、熔融温度 300°C で 0.3 mm の紡糸口金孔径を有する紡糸設備を使用して、 33 m/分 の速度で原糸を採取し、 150°C で 7.9 倍に延伸を行った。得られた繊維の繊度は 6.6 dtex であり、繊維強度 6.0 cN/dtex 、ヤング率 31 GPa であった。X線散乱により測定した層間距離 d_c は 2.7 nm 、平均層数 N_c は 4.4 であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

10 実施例 2 2

繊維の延伸温度を、 160°C とした以外は実施例 2 1 と同様の操作を行ったところ、得られた繊維の繊度は 6.6 dtex であり、繊維強度 5.296 cN/dtex 、ヤング率 29 GPa であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

15 実施例 2 3

参考例 3 で得た層状珪酸塩に変えて参考例 4 で得た層状珪酸塩を用いた以外は実施例 2 1 と同様の操作を行ったところ、得られた繊維の繊度は 6.4 dtex であり、繊維強度 5.4 cN/dtex 、ヤング率 31 GPa であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

20

実施例 2 4

参考例 3 で得た層状珪酸塩に変えて参考例 6 で得た層状珪酸塩を用いた以外は実

施例 21 と同様の操作を行ったところ、得られた繊維の繊度は 6.7 d t e x であり、繊維強度 5.3 c N / d t e x、ヤング率 28 G P a であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

5 比較例 3

層状珪酸塩を含まないポリ（エチレンー 2，6ーナフタレート）（末端 OH 量は 52.8 当量/トン、COOH 量は 28.8 当量/トンであり、還元粘度 0.78 g / d L）を使用して、延伸倍率を 8.8 倍とした以外は、実施例 21 と同様に、ポリ（エチレンー 2，6ーナフタレート）繊維を得た。得られた繊維の
10 繊度は 5.39 d t e x であり、繊維強度 5.825 c N / d t e x、ヤング率 28 G P a であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

比較例 4

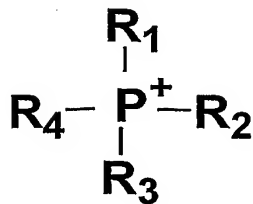
ポリ（エチレンー 2，6ーナフタレート）（末端 OH 量は 52.8 当量/トン、
15 COOH 量は 28.8 当量/トンであり、還元粘度 0.78 g / d L）を使用して、延伸倍率を 8.8 倍とした以外は、実施例 22 と同様に、ポリ（エチレンー 2，6ーナフタレート）繊維を得た。得られた繊維の繊度は 5.28 d t e x であり、繊維強度 5.913 c N / d t e x、ヤング率 27 G P a であった。得られた繊維の物性を表 7 に示す。

表 7

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例3	比較例4
層状珪酸塩	参考例3	参考例3	参考例4	参考例6	なし	なし
末端OH濃度(当量/トン)	22	22	30	35	52.8	52.8
末端COOH濃度(当量/トン)	35	36	48	53	28.8	28.8
層間距離 d_A	2.6	2.6	2.4	2.4	—	—
平均層数 N_A	6.2	6.1	6	4.8	—	—
層間距離 d_B	2.6	2.5	2.5	2.4	—	—
平均層数 N_B	5.2	5.3	5.6	4.2	—	—
層間距離 d_C	2.7	2.7	2.4	2.5	—	—
平均層数 N_C	4.4	4.5	4.1	3.8	—	—
織度(dtex)	6.6	6.6	6.4	6.7	5.39	5.28
繊維強度(cN/dtex)	6	5.296	5.4	5.3	5.825	5.913
ヤング率(GPa)	31	29	31	28	28	27

請 求 の 範 囲

1. ポリエステルと、下記式 (1)



(1)

- 5 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、また任意の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は環を形成していても良い。)

で表される有機ホスホニウムイオンにより60～100%修飾された層状珪酸塩
 とからなる樹脂組成物であって、該層状珪酸塩を無機灰分として0.01～20
 10 重量%含み、OH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂
 組成物。

2. ポリエステルがポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレ
 ート、ポリブチレンテレフタレート、およびポリエチレン-2,6-ナフタレー
 15 トからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載のポリエステル
 樹脂組成物。

3. 有機ホスホニウムイオンにより修飾された層状珪酸塩について、窒素雰囲気

下、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で示差熱天秤によって測定した5重量%重量減少時の温度が、 310°C 以上であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

- 5 4. X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_B が 2.0 nm 以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半値幅からS c h e r r e rの式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_B が5以下である請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。
- 10 5. 層状珪酸塩の蛍光X線測定によって測定されるカルシウム含有率が元素比率として0.5%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。
6. 石英含有量が0.009重量%以下であることを特徴とする請求項1記載
- 15 のポリエステル樹脂組成物。
7. 請求項1記載のポリエステル樹脂組成物からなる成形体。
8. フィルムである請求項7に記載の成形体。
- 20 9. フィルムの断面方向からのX線回折における層状珪酸塩の層間の回折ピーク強度について下記式(5)

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}, \quad \langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I_c(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (5)$$

(式 (I) 中で f_c は配向係数、 ϕ はフィルムの内面方向に対する方位角であり、 $I_c(\phi)$ は方位角 ϕ における散乱強度)

における配向係数 f_c が 0.8 以下である請求項 8 に記載の成形体。

5

10. 繊維である請求項 7 に記載の成形体。

11. 線散乱ピーク及びその半値幅から Scherrer の式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_c が 5 以下である請求項 7 に記載の成形体。

10

12. (A) ジカルボン酸またはそのエステル誘導体と脂肪族グリコール／またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比 60 ～ 100 % イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル 100 重量部に対し 0.01 ～ 30 重量部であるポリエステ

15 ル樹脂組成物を得て、ついで

(B)ポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度 250 / s 以上で溶融混練する工程を経て製造することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

20 13. (A) の重合工程により得られた層状珪酸塩を含むポリエステル樹脂組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_A が 2.0 nm

以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半値幅から Scherrer の式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_A が7以下である請求項12に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

1 / 4

図 1

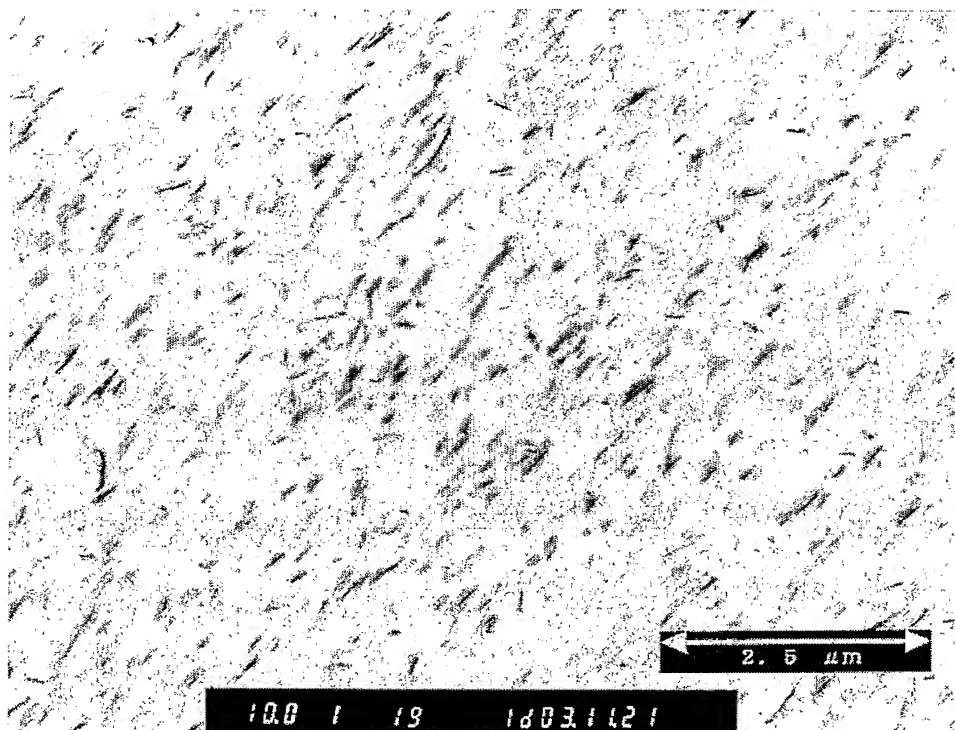
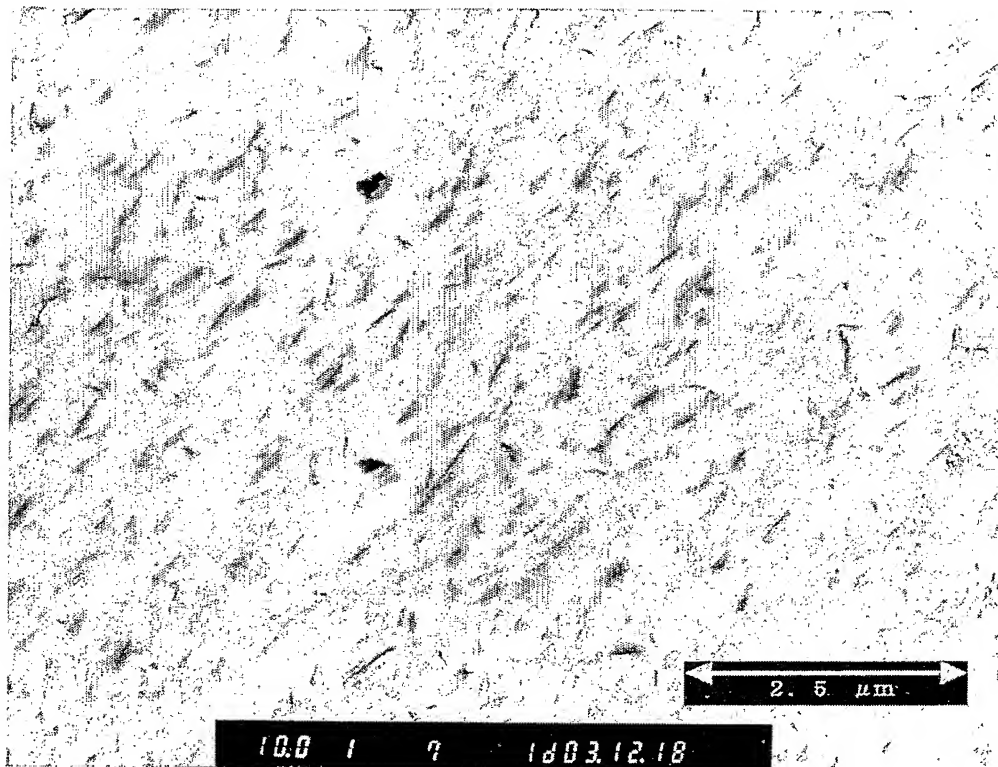
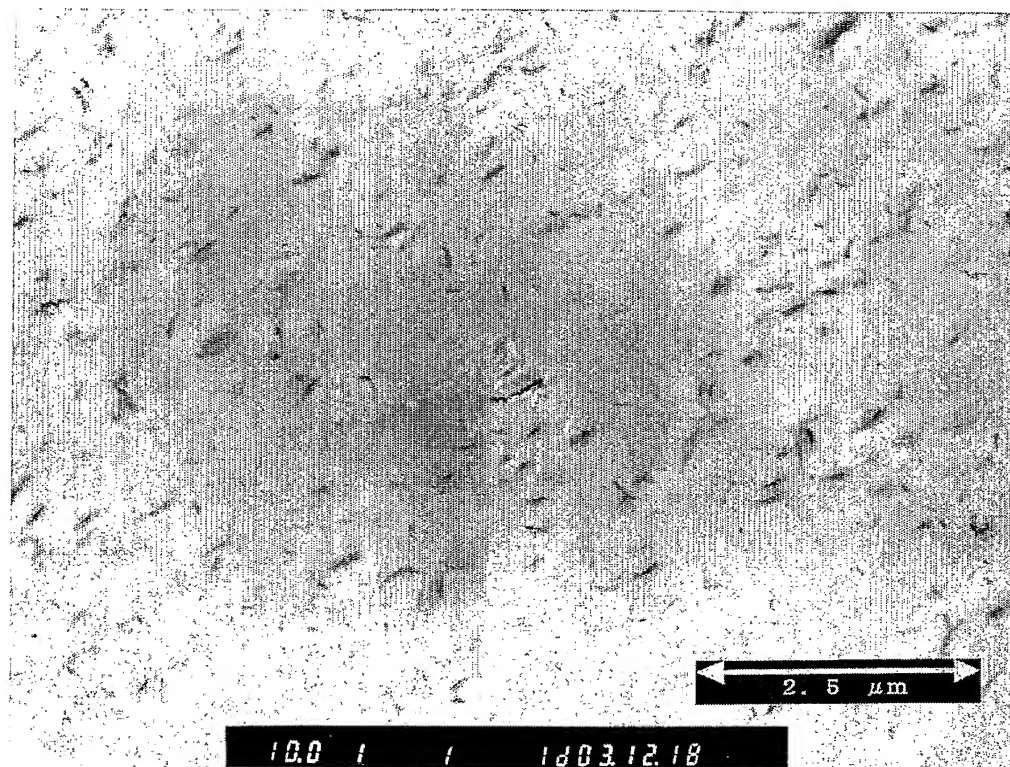


図 2



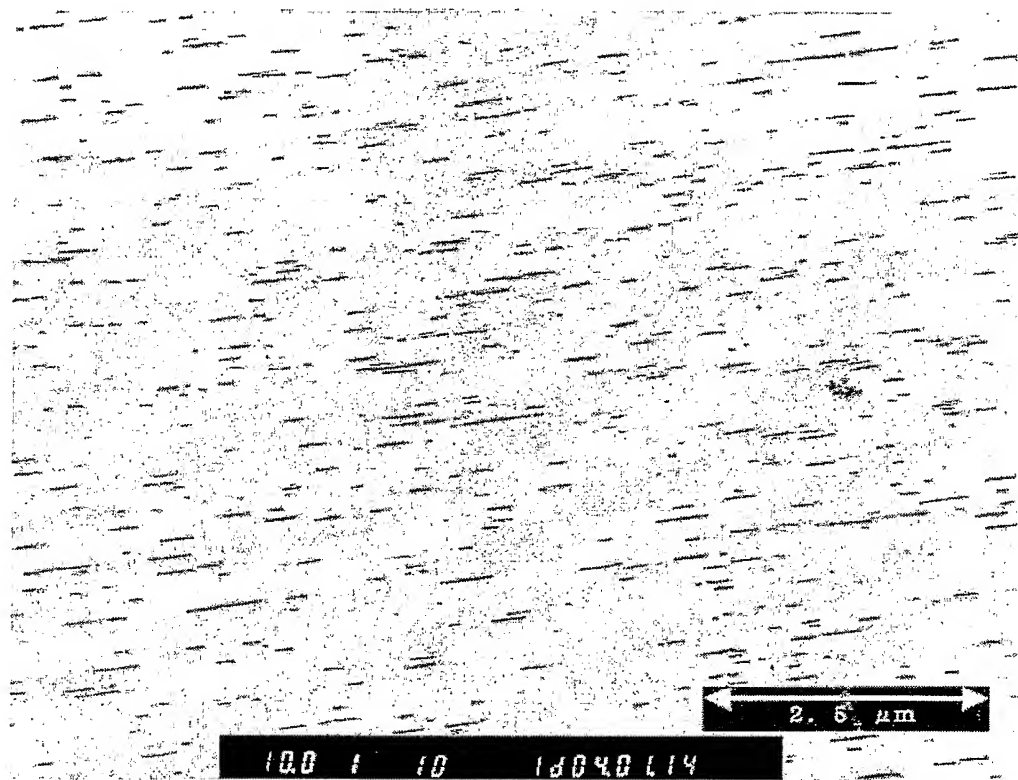
3 / 4

図 3



4 / 4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L67/02, C08K9/04, D01F6/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-12899 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims 1, 7, 9; Par. No. [0047] (Family: none)	1-13
A	JP 2002-121397 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims 1, 3; Par. No. [0023] (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/02、C08K 9/04、D01F 6/92

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-12899 A (帝人化成株式会社) 2003. 01. 15、【請求項1】、【請求項7】、【請求項9】、段落【0047】 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 2002-121397 A (積水化学工業株式会社) 2002. 04. 23、【請求項1】、【請求項3】、段落【0023】 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 2005

国際調査報告の発送日 12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456